(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 114709078 B
(45)授权公告日 2023.07.14

(21)申请号 202210415365.5
(22)申请日 2022.04.20
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114709078 A
(43)申请公布日 2022.07.05
(73)专利权人 湖南大学
地址 410082 湖南省长沙市岳麓区麓山南路
(72)发明人 姜潮 张宁一 梁钊 董小兵 钱企豪
(74)专利代理机构 长沙惟盛赟鼎知识产权代理事务所(普通合伙) 43228
专利代理师 黄敏华
(51)Int.Cl.
H01G 7/02(2006.01)
H01G 13/00(2013.01)
B33Y 80/00(2015.01)
B33Y 10/00(2015.01)
(56)对比文件
JP 2000288322 A,2000.10.17
JP 2014143369 A,2014.08.07
WO 2014017204 A1,2014.01.30
WO 2015169485 A1,2015.11.12
审查员 陈慧君

权利要求书1页 说明书6页 附图3页

(54)发明名称

一种驻极体及其打印方法

(57)摘要

本发明涉及固体电介质技术领域，具体涉及一种驻极体及其打印方法；驻极体包括它包括基板和印制于基板上的多层驻极体片，驻极体为片状，驻极体同一表面的任意两点的电势差不大于50毫伏。这种驻极体，电荷均匀分布在薄膜内部，形成高电荷密度的驻极体材料，表现出优异的压电、铁电性能，如巨电致伸缩系数；电学性能优异。并且驻极体直接通过3D打印得到，打印完成后无需再进行极化处理，简化了制备工艺，降低了制备成本。

驻极体片层数	表面	第一点电势（毫伏）	第二点电势（毫伏）	同一表面电势差（毫伏）
5	第一表面	-439	-437	≤15
	第二表面	-270	-285	
10	第一表面	-535	-560	≤49
	第二表面	-552	-601	
20	第一表面	-307	-298	≤42
	第二表面	-80	-38	
30	第一表面	-435	-441	≤28
	第二表面	-266	-238	
40	第一表面	-471	-438	≤50
	第二表面	-468	-418	

CN 114709078 B

1.一种驻极体,其特征在于,它包括基板和印制于基板上的多层驻极体片,驻极体为片状,驻极体同一表面的任意两点的电势差不大于50毫伏;

驻极体片为5层时,驻极体同一表面的任意两点的电势差不大于15毫伏;

驻极体片为10层时,驻极体同一表面的任意两点的电势差不大于50毫伏;

驻极体片为20层时,驻极体同一表面的任意两点的电势差不大于50毫伏;

驻极体片为30层时,驻极体同一表面的任意两点的电势差不大于30毫伏;

驻极体片为40层时,驻极体同一表面的任意两点的电势差不大于50毫伏;

所述驻极体片包括多根首尾依次相连的条形体,多根所述条形体相互平行且等间隔分布;相邻的驻极体片的条形体纵横相交;多层驻极体片相互配合形成多孔结构;驻极体内部储存有正电荷,外侧两表面吸附有负电荷。

2.根据权利要求1所述的驻极体,其特征在于,驻极体不同位置的厚度差不大于20微米。

3.根据权利要求2所述的驻极体,其特征在于,

驻极体片为5层时,驻极体不同位置的厚度差不大于7微米;

驻极体片为10层时,驻极体不同位置的厚度差不大于7微米;

驻极体片为20层时,驻极体不同位置的厚度差不大于15微米;

驻极体片为30层时,驻极体不同位置的厚度差不大于15微米;

驻极体片为40层时,驻极体不同位置的厚度差不大于20微米。

4.一种驻极体打印方法,其特征在于,包括以下步骤,

S1、配置打印墨水,并将打印墨水在40-60℃温度下加热2-5小时;

S2、布设基板逐层打印驻极体片,打印时注入电荷,使电荷进入驻极体内;S3、压电铁电性能表征,采用开尔文探针力显微镜(Kelvinprobeforcemicroscope,KPFM)测驻极体的表面电势,对驻极体内部的电荷及均匀度进行表征;

所述打印墨水包括高分子介电材料、有机溶剂和丙酮,高分子介电材料的质量分数为8%-14%、有机溶剂的质量分数为40%-70%,丙酮的质量分数为32%-56%;

所述高分子介电材料为聚偏二氟乙烯、偏二氟乙烯或三氟乙烯的共聚物;

所述有机溶剂为二甲基甲酰胺或N-甲基吡咯烷酮;

打印时,打印针头与直流电源相连,控制打印电压为2-5kV,基板温度为40-80℃,推进泵流速0-2ml/h;打印墨水从打印针头喷射出,喷射出带电荷的射流,射流的液滴将电荷锁紧于内部;

所述驻极体片包括多根首尾依次相连的条形体,多根所述条形体相互平行且等间隔分布;相邻的驻极体片的条形体纵横相交;多层驻极体片相互配合形成多孔结构;驻极体内部储存有正电荷,外侧两表面吸附有负电荷。

5.根据权利要求4所述的驻极体打印方法,其特征在于,所述基板为玻璃基板或氧化铟锡基。

一种驻极体及其打印方法

技术领域

[0001] 本发明涉及固体电介质技术领域，具体涉及一种驻极体及其打印方法。

背景技术

[0002] 驻极体是一种具有持久性极化的固体电介质材料，其内部储存有电荷偶极子。由于驻极体材料内部电荷偶极的定向排列，材料会便表现出压电、铁电性质，同时驻极体材料以其制备方便、价格低廉的优点，广泛用于驻极体传声器、传感器、发电机、能量收集等压电铁电器件及光电器件。

[0003] 现有的驻极体采用如电晕极化、电极极化、离子束电荷注入方法进行极化充电，使其内部能够存储电荷。但是采用上述极化方法极化的驻极体，其内部电荷分布不均匀，同时存在极化效率不够高的问题。

发明内容

[0004] 本发明针对传统驻极体电荷分布不均匀的问题，一方面，提供一种电荷分布均匀的驻极体；另一方面，提供一种驻极体打印方法，该方法打印出的驻极体电荷分布均匀。

[0005] 本发明提供了一种驻极体，它包括基板和印制于基板上的多层驻极体片，驻极体为片状，驻极体同一表面的任意两点的电势差不大于50毫伏。

[0006] 可选的，

[0007] 驻极体片为5层时，驻极体同一表面的任意两点的电势差不大于15毫伏；

[0008] 驻极体片为10层时，驻极体同一表面的任意两点的电势差不大于50毫伏；

[0009] 驻极体片为20层时，驻极体同一表面的任意两点的电势差不大于50毫伏；

[0010] 驻极体片为30层时，驻极体同一表面的任意两点的电势差不大于30毫伏；

[0011] 驻极体片为40层时，驻极体同一表面的任意两点的电势差不大于50毫伏；

[0012] 可选的，驻极体不同位置的厚度差不大于20微米。

[0013] 可选的，

[0014] 驻极体片为5层时，驻极体不同位置的厚度差不大于7微米；

[0015] 驻极体片为10层时，驻极体不同位置的厚度差不大于7微米；

[0016] 驻极体片为20层时，驻极体不同位置的厚度差不大于15微米；

[0017] 驻极体片为30层时，驻极体不同位置的厚度差不大于15微米；

[0018] 驻极体片为40层时，驻极体不同位置的厚度差不大于20微米。

[0019] 另一方面，本发明提供一种驻极体打印方法，包括以下步骤，

[0020] S1、配置打印墨水，并将打印墨水在40-60℃温度下加热2-5小时；

[0021] S2、布设基板逐层打印，打印时注入电荷，使电荷进入驻极体内；

[0022] S3、压电铁电性能表征，采用开尔文探针力显微镜(Kelvin probe force microscope，KPFM)测驻极体的表面电势，对驻极体内部的电荷及均匀度进行表征。

[0023] 可选的，所述打印墨水包括高分子介电材料、有机溶剂和丙酮，高分子介电材料的

质量分数为8%-14%、有机溶剂的质量分数为40%-70%，丙酮的质量分数为32%-56%。

[0024] 可选的，所述打印基板为玻璃基板或氧化铟锡基。

[0025] 可选的，所述高分子介电材料为聚偏二氟乙烯、偏二氟乙烯或三氟乙烯的共聚物。

[0026] 可选的，所述有机溶剂为二甲基甲酰胺或N-甲基吡咯烷酮。

[0027] 可选的，打印时，控制打印电压为2-5kV，基板温度为40-80℃，推进泵流速0-2ml/h。

[0028] 本发明提供的这种驻极体，电荷均匀分布在驻极体内部，形成高电荷密度的驻极体材料，表现出优异的压电、铁电性能，如巨电致伸缩系数；电学性能优异。并且驻极体直接通过3D打印得到，打印完成后无需再进行极化处理，简化了制备工艺，降低了制备成本。

附图说明

[0029] 下面结合附图和具体实施例对本发明作出进一步详细说明。

[0030] 图1为本优选实施例的驻极体结构示意图。

[0031] 图2为本优选实施例的驻极体电荷分布示意图。

[0032] 图3为本优选实施例的驻极体的表面电势分布图。

[0033] 图4为本优选实施例的驻极体的厚度分布图。

[0034] 图5为本优选实施例热刺激去极化电流法的表征结果图。

具体实施方式

[0035] 下面将结合附图对本发明的技术方案进行清楚、完整地描述，显然，所描述的实施例是本发明一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例，本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本发明保护的范围。

[0036] 在本发明的描述中，需要说明的是，术语“中心”、“上”、“下”、“左”、“右”、“竖直”、“水平”、“内”、“外”等指示的方位或位置关系为基于附图所示的方位或位置关系，仅是为了便于描述本发明和简化描述，而不是指示或暗示所指的装置或元件必须具有特定的方位、以特定的方位构造和操作，因此不能理解为对本发明的限制。此外，术语“第一”、“第二”、“第三”仅用于描述目的，而不能理解为指示或暗示相对重要性。

[0037] 在本发明的描述中，需要说明的是，除非另有明确的规定和限定，术语“安装”、“相连”、“连接”应做广义理解，例如，可以是固定连接，也可以是可拆卸连接，或一体地连接；可以是机械连接，也可以是电连接；可以是直接相连，也可以通过中间媒介间接相连，可以是两个元件内部的连通。对于本领域的普通技术人员而言，可以具体情况理解上述术语在本发明中的具体含义。此外，下面所描述的本发明不同实施方式中所涉及的技术特征只要彼此之间未构成冲突就可以相互结合。

[0038] 实施例一

[0039] 本实施例提供的这种驻极体，它包括基板和印制于基板上的多层驻极体片，驻极体为片状，驻极体同一表面的任意两点的电势差不大于50毫伏；驻极体不同位置的厚度差不大于15微米。驻极体结构参考图1所示，其属于柔性驻极体。

[0040] 驻极体的制备材料包括高分子介电材料、有机溶剂、丙酮，高分子介电材料的质量分数为8%-14%、有机溶剂的质量分数为40%-70%，丙酮的质量分数为32%-56%；制备材

料可以还包括二维材料，二维材料选用石墨烯、碳纳米管、压电陶瓷等，二维材料的质量分数为0.01％-0.05％；用以调控驻极体材料内部电荷密度分布与稳定性，影响材料结晶、晶粒尺寸以及相变，从而提高驻极体的稳定性。

[0041] 本实施例中基板选用玻璃基板或氧化铟锡基板。

[0042] 高分子介电材料选用聚偏二氟乙烯PVDF、偏二氟乙烯和三氟乙烯的共聚物(PVDF-TrFE)等。

[0043] 有机溶剂选用二甲基甲酰胺DMF、N-甲基吡咯烷酮NMP。

[0044] 设计打印驻极体尺寸特征，编写打印G-code代码，控制打印时长可打印含不同层数驻极体片的驻极体，即可打印不同厚度的驻极体。

[0045] 采用开尔文探针力显微镜(Kelvin probe force microscope，KPFM)测驻极体的表面电势，对驻极体材料内部的电荷及密度分布进行间接表征，此实施例中，驻极体的电荷分布示意图参考图2所示，驻极体内部储存有正电荷，外侧两表面吸附有负电荷；在打印过程中，驻极体一侧表面靠近基底，另一侧表面为自由面，所以开尔文探针力显微镜(KPFM)测试结果证实两个表面电势大小会有不同。测试结果参考图3、图4所示。

[0046] 打印驻极体片为5层的驻极体，在驻极体五个不同位置通过千分尺测量厚度大小分别为21、16、14、15、17微米，厚度差不大于7微米；在驻极体的两个表面各选取两个不同位置采用开尔文探针力显微镜(KPFM)测驻极体的表面电势，其一表面的电势分别为-439、-437毫伏，另外一表面的电势分别为-270、-285毫伏；同一表面的任意两点的电势差不大于15毫伏。

[0047] 打印驻极体片为10层的高分子驻极体，在驻极体五个不同位置通过千分尺测量厚度大小分别为36、40、43、40、39微米，厚度差不大于7微米；在驻极体的两个表面各选取两个不同位置采用开尔文探针力显微镜(KPFM)测驻极体的表面电势，其一个表面的电势分别为-535、-560毫伏，另外一个表面的电势分别为-552、-601毫伏；同一表面的任意两点的电势差不大于50毫伏。

[0048] 打印驻极体片为20层的驻极体，在驻极体五个不同位置通过千分尺测量厚度大小分别为60、61、62、75、69微米，厚度差不大于15微米；在驻极体的两个表面各选取两个不同位置采用开尔文探针力显微镜(KPFM)测驻极体的表面电势，其中一个表面的电势分别为-307、-298毫伏，另外一个表面的电势分别为-80、-38毫伏；一表面的任意两点的电势差不大于50毫伏。

[0049] 打印驻极体片为30层的驻极体，在驻极体五个不同位置通过千分尺测量厚度大小分别为107、99、95、98、100微米，厚度差不大于15微米；在驻极体的两个表面各选取两个不同位置采用开尔文探针力显微镜(KPFM)测驻极体的表面电势，其一个表面的电势分别为-435、-441毫伏，另外一个表面的电势分别为-266、-238毫伏；同一表面的任意两点的电势差不大于30毫伏。

[0050] 打印驻极体片为40层的驻极体，在驻极体五个不同位置通过千分尺测量厚度大小分别为110、112、101、119、107微米，厚度差不大于20微米；在驻极体的两个表面各选取两个不同位置采用开尔文探针力显微镜(KPFM)测驻极体的表面电势，其一个表面的电势分别为-471、-438毫伏，另外一个表面的电势分别为-468、-418毫伏；同一表面的任意两点的电势差不大于50毫伏。

[0051] 驻极体同一表面任意两点的电势大小均匀,可反映出驻极体内部存在稳定的驻极体结构,驻极体内部电荷分布均匀,具有高电荷密度,表现出优异的压电、铁电性能,如巨电致伸缩系数;电学性能优异。

[0052] 实施例二

[0053] 本实施施提供的这种驻极体打印方法,包括以下步骤,

[0054] S1、配置打印墨水;

[0055] 打印墨水包括高分子介电材料、有机溶剂和丙酮,高分子介电材料的质量分数为8%-

[0056] 14%、有机溶剂的质量分数为40%-70%,丙酮的质量分数为32%-56%;

[0057] 混合后,在40-60℃温度下加热2-5小时;

[0058] 所述高分子介电材料为聚偏二氟乙烯、偏二氟乙烯或三氟乙烯的共聚物;所述有机溶剂为二甲基甲酰胺或N-甲基吡咯烷酮。

[0059] S2、布设基板逐层打印,打印时注入电荷,使电荷进入驻极体内;

[0060] 控制打印电压为2-5kV,基板温度为40-80℃,推进泵流速0-2ml/h,打印针头的型号为针头型号#24、#26、#27、#30;

[0061] 在基板上逐层打印,打印时喷射电荷,保证电荷均匀分布于驻极体内,使驻极体在电场作用下进行原位极化;从而无需后续的极化处理。

[0062] 打印针头与直流电源相连,打印墨水从打印针头喷射出,喷射出带电荷的射流,射流的液滴将电荷锁紧于内部。

[0063] 打印基板采用玻璃基板或氧化铟锡基;控制打印针头移动,逐层打印驻极体片,所述驻极体片包括多根首尾依次相连的条形体,多根所述条形体相互平行且等间隔分布;相邻的驻极体片的条形体纵横相交;多层驻极体片相互配合形成多孔结构。

[0064] 设计打印驻极体尺寸特征,编写打印G-code代码,控制打印时长可打印含不同层数驻极体片的驻极体,即可打印不同厚度的驻极体。

[0065] 打印针头与直流电源连接,当直流电源连接打印机时,电源的一头连接打印针头,另一头接地,此时直流电压驱动打印,电荷锁在驻极体中。本实施例中,还可采用交流电源或自定义脉冲信号驱动打印,通过调控信号的频率、相位等参数调控打印驻极体内部电荷分布及电荷密度,使之具有特定的材料性能。

[0066] S3、压电铁电性能表征,采用开尔文探针力显微镜(Kelvin probe force microscope,KPFM)测驻极体薄膜的表面电势,对驻极体材料内部的电荷及均匀度进行表征,参考图3、图4所示。

[0067] 打印驻极体片为5层的驻极体,在驻极体五个不同位置通过千分尺测量厚度大小分别为21、16、14、15、17微米,厚度差不大于7微米;在驻极体的两个表面各选取两个不同位置采用开尔文探针力显微镜(KPFM)测驻极体的表面电势,其一表面的电势分别为-439、-437毫伏,另外一表面的电势分别为-270、-285毫伏;同一表面的任意两点的电势差不大于15毫伏。

[0068] 打印驻极体片为10层的高分子驻极体,在驻极体五个不同位置通过千分尺测量厚度大小分别为36、40、43、40、39微米,厚度差不大于7微米;在驻极体的两个表面各选取两个不同位置采用开尔文探针力显微镜(KPFM)测驻极体的表面电势,其一个表面的电势分别

为-535、-560毫伏，另外一个表面的电势分别为-552、-601毫伏；同一表面的任意两点的电势差不大于50毫伏。

[0069] 打印驻极体片为20层的驻极体，在驻极体五个不同位置通过千分尺测量厚度大小分别为60、61、62、75、69微米，厚度差不大于15微米；在驻极体的两个表面各选取两个不同位置采用开尔文探针力显微镜(KPFM)测驻极体的表面电势，其中一个表面的电势分别为-307、-298毫伏，另外一个表面的电势分别为-80、-38毫伏；一表面的任意两点的电势差不大于50毫伏。

[0070] 打印驻极体片为30层的驻极体，在驻极体五个不同位置通过千分尺测量厚度大小分别为107、99、95、98、100微米，厚度差不大于15微米；在驻极体的两个表面各选取两个不同位置采用开尔文探针力显微镜(KPFM)测驻极体的表面电势，其一个表面的电势分别为-435、-441毫伏，另外一个表面的电势分别为-266、-238毫伏；同一表面的任意两点的电势差不大于30毫伏。

[0071] 打印驻极体片为40层的驻极体，在驻极体五个不同位置通过千分尺测量厚度大小分别为110、112、101、119、107微米，厚度差不大于20微米；在驻极体的两个表面各选取两个不同位置采用开尔文探针力显微镜(KPFM)测驻极体的表面电势，其一个表面的电势分别为-471、-438毫伏，另外一个表面的电势分别为-468、-418毫伏；同一表面的任意两点的电势差不大于50毫伏。

[0072] 表征结果表明，驻极体同一表面任意两点的电势大小均匀，可间接反映出驻极体内部存在稳定的驻极体结构，驻极体内部电荷分布均匀，具有高电荷密度，表现出优异的压电、铁电性能，如巨电致伸缩系数；电学性能优异。

[0073] 此实施中，采用热刺激去极化电流法(thermally stimulated discharge，TSD)对驻极体材料内部的电荷密度进行表征，验证通过开尔文探针力显微镜(KPFM)测量驻极体表面电势间接表征说明其内部电荷分布均匀及内部电荷密度高的可靠性。

[0074] 分别对采用本实施例打印方法制备的打印驻极体与流延法制备的流延驻极体进行表征。

[0075] 打印驻极体与流延驻极体的热刺激去极化电流法(TSD)实验结果参考图5所示，图中显示了驻极体的电流随温度的变化。对于打印驻极体，在温度从20℃升温到120℃范围内，其电流几乎呈线性变化，从+0.1pA到-0.6pA。对于流延驻极体，在20℃到90℃的温度范围内电流保持在0pA，当温度从90℃上升到120℃时，电流开始从0pA急剧增加到-0.6pA。

[0076] 表征结果表明，打印驻极体内部含有大量均匀地穿过其厚度的空间电荷。曲线的线性变化表明热量流动过程是从打印驻极体表面逐渐延伸到打印驻极体内部区域。打印驻极体内部分布有正电荷，打印驻极体表面吸附有负电荷，在低温范围(0-50℃)内，被俘获的电荷主要分布在靠近打印驻极体表面区域，由于打印驻极体表面附近的补偿负电荷密度高于正电荷，总电流为正；随着温度的进一步升高，越来越多的来自内部区域的正电荷变得活跃并开始向打印驻极体表面消散，后电流变为负。而在流延PVDF驻极体中，由于正负电荷等量存在，驻极体表面周围没有补偿电荷分布，所以在20-90℃时总电流为零。随着温度的不断升高，PVDF聚合物在100℃左右会发生从晶相到非晶相的相变，这涉及到大量的偶极子排列紊乱；该过程持续进行，直到120℃处收敛。

[0077] 因此，热刺激去极化电流法(TSD)实验结果表明采用本实施打印的驻极体的电荷

分布均匀、电荷密度高，通过开尔文探针力显微镜(KPFM)测量驻极体表面电势间接表征说明驻极体内部电荷分布均匀、内部电荷密度高的可靠性高。

[0078] 此实施例提供的驻极体打印方法，采用高分子介电材料配置打印墨水，打印针头与电源连接，打印墨水在电场的作用下原位极化，喷射出带电荷的射流，射流的液滴可将电荷锁紧于液滴内部，从而使驻极体形成多孔结构，且孔内和各层之间均匀分布电荷。

[0079] 原位极化打印驻极体，无需传统电晕极化或离子束电荷注入等工艺后处理，使打印得到的驻极体薄膜内部储存有高密度的空间电荷，工艺简单便捷；通过控制打印墨水的材料及各材料的质量比，可调控驻极体内部电荷密度分布与稳定性，影响材料结晶、晶粒尺寸以及相变，从而提高打印得到的驻极体的稳定性。

[0080] 实施例三

[0081] 本实施例与实施二的区别在于，打印墨水还包括二维材料，二维材料选用石墨烯、碳纳米管、压电陶瓷等，二维材料的质量分数为0.01％-0.05％；用以调控驻极体材料内部电荷密度分布与稳定性，影响材料结晶、晶粒尺寸以及相变，从而提高驻极体的稳定性。

[0082] 显然，上述实施例仅仅是为清楚地说明所作的举例，而并非对实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说，在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。而由此所引申出的显而易见的变化或变动仍处于本发明创造的保护范围之中。

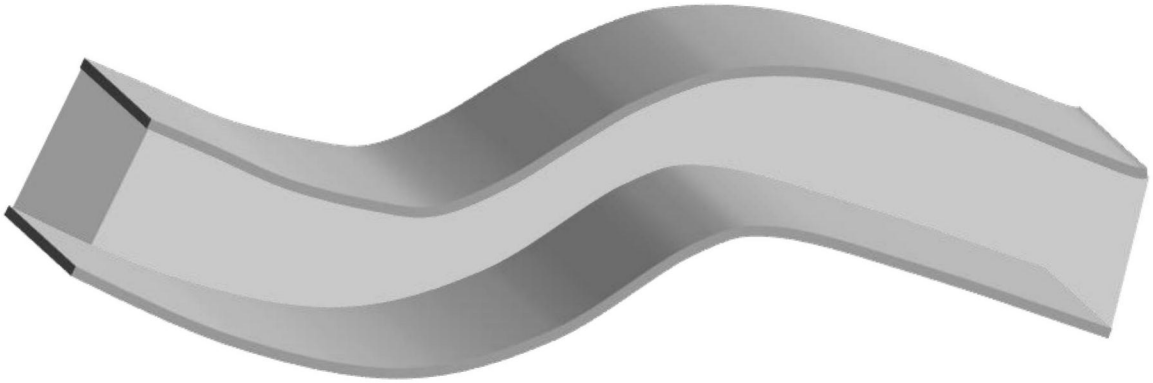

图1

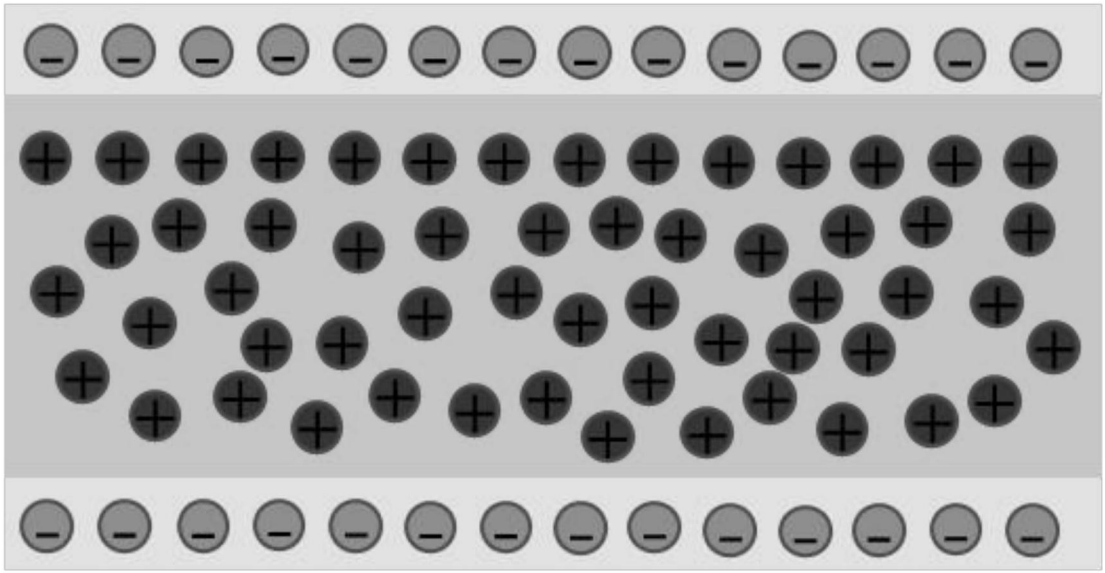

图2

驻极体片层数	表面	第一点电势（毫伏）	第二点电势（毫伏）	同一表面电势差（毫伏）
5	第一表面	-439	-437	≤15
	第二表面	-270	-285	
10	第一表面	-535	-560	≤49
	第二表面	-552	-601	
20	第一表面	-307	-298	≤42
	第二表面	-80	-38	
30	第一表面	-435	-441	≤28
	第二表面	-266	-238	
40	第一表面	-471	-438	≤50
	第二表面	-468	-418	

图3

驻极体片层数	厚度一（微米）	厚度二（微米）	厚度三（微米）	厚度四（微米）	厚度五（微米）	厚度差（微米）
5	21	16	14	15	17	≤7
10	36	40	43	40	39	≤7
20	60	61	62	75	69	≤15
30	107	99	95	98	100	≤12
40	110	112	101	119	107	≤18

图4

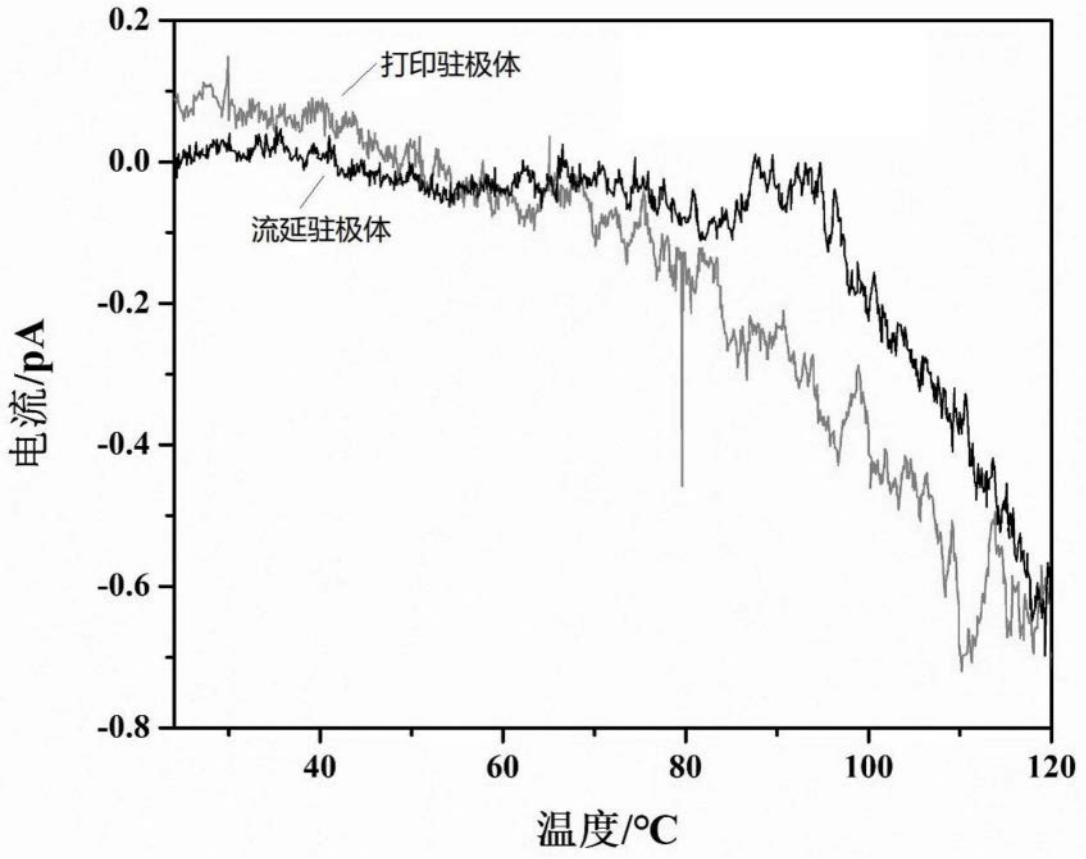

图5